

MANUFACTURE OF ANTIBACTERIAL GLASS

Publication number: JP2001026466
Publication date: 2001-01-30
Inventor: HISHINUMA AKIMITSU; NIWA TSUTOMU; ARAI YASUSHI; AZUMA YOZO
Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** C02F1/50; C03C21/00; C02F1/50; C03C21/00; (IPC1-7): C03C21/00; C02F1/50
- **european:** C03C21/00B4
Application number: JP19990199567 19990713
Priority number(s): JP19990199567 19990713

Report a data error here

Abstract of JP2001026466

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently diffuse and fix silver ions on a surface of glass with a simple operation and with a low cost without necessitating any special device by bringing liquid or powder containing silver into contact with the surface of the glass heated. **SOLUTION:** The temperature of the glass heated is specified to ≥ 100 deg.C and a strain temperature or below, preferably 150-350 deg.C. The antibacterial glass can be simply manufactured, for example, when glass is melted, formed and slowly cooled to manufacture a glass product, by bringing liquid or powder containing silver into contact with the surface of the glass in a slow cooling stage or in a heat processing stage. The diffused depth of the silver ions is preferably in the range of 0.05-10 micron meter from the surface of the glass. As the liquid or the powder containing silver, silver, a silver alloy such as an alloy of copper and silver, an organic silver compound such as silver citrate, an inorganic silver compound such as silver chloride, silver sulfide, silver sulfate, silver oxide and the like can be mentioned.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-26466
(P2001-26466A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 3 C 21/00		C 0 3 C 21/00	Z 4 G 0 5 9
C 0 2 F 1/50	5 3 1	C 0 2 F 1/50	5 3 1 E
			5 3 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-199567

(22) 出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 菱沼 晶光

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 丹羽 努

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特別な設備を必要とすることなく、簡便な操作で安価にしかも短時間で効率的に抗菌ガラスを製造する、

【解決手段】 ガラス表面に銀イオンを拡散させて抗菌ガラスを製造する方法において、加熱されたガラスの表面に銀を含む液又は粉体を接触させる抗菌ガラスの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス表面に銀イオンを拡散させて抗菌ガラスを製造する方法において、加熱されたガラスの表面に銀を含む液又は粉体を接触させることを特徴とする抗菌ガラスの製造方法。

【請求項2】 請求項1において、ガラスの温度が100℃以上で当該ガラスの歪み点以下であることを特徴とする抗菌ガラスの製造方法。

【請求項3】 請求項2において、ガラスの温度が150～350℃であることを特徴とする抗菌ガラスの製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項において、ガラスを溶融、成形及び徐冷して製品ガラスを製造するに当り、該徐冷工程のガラスの表面に銀を含む液又は粉体を接触させることを特徴とする抗菌ガラスの製造方法。

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれか1項において、ガラスの加熱加工工程において、ガラスの表面に銀を含む液又は粉体を接触させることを特徴とする抗菌ガラスの製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項において、銀イオンの拡散深さが、ガラス表面から0.05～10ミクロンの範囲であることを特徴とする抗菌ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は抗菌ガラスの製造方法に係り、特に、比較的簡便な操作で容易かつ効率的にガラス表面に銀イオンを拡散させて抗菌ガラスを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】銀イオンや銅イオンが優れた抗菌性を有することは知られており、銀イオンや銅イオンを導入することで抗菌性を付与した抗菌ガラスが提供されている。

【0003】例えば、ガラス組成中に銀イオンを導入したバルク抗菌ガラスが知られている（特開平7-48142号公報，同7-300339号公報）。しかし、このようなバルク抗菌ガラスは、使用する銀イオンの量が多く、高価格であるという欠点がある。即ち、ガラスはその表面層のみ抗菌性を有するものであれば良く、内部にまで銀イオンによる抗菌性を付与する必要はないが、バルク抗菌ガラスでは、その全体に銀イオンを導入するため、無駄になる銀イオン量が多く不経済である。

【0004】これに対して、ガラス表面にのみ銀イオンを拡散させて抗菌性を付与した抗菌ガラスも提案されており、例えば次のようなものがある。

① 銀を蒸発させ、銀の蒸発雰囲気下でガラス組成物中に銀を拡散させる方法（特開平9-67143号公報）

② ガラス表面のアルカリイオンを溶融塩中の銀イオン

とイオン交換させる方法（特開平10-158037号公報）

③ 銀等の抗菌成分を含む液を表面に塗布し、その後加熱処理する方法（特開平10-015041号公報）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、ガラスの表面にのみ銀イオンを拡散させたものであれば、バルク抗菌ガラスに比べて銀イオンの必要量を低減することができると予想されるが、上記①～③の従来法は、いずれも次のような欠点を有し、工業的、経済的に十分に満足し得る方法とは言えなかった。

【0006】即ち、①の方法では、銀の蒸発雰囲気中で無駄になる銀イオンが多く、やはり不経済であった。また、②の方法では、溶融塩に浸漬する前のガラスの洗浄、ガラスの溶融塩への浸漬のための工業プロセスが必要であるため、初期投資及びランニングコストが高くつき、また、ガラス中のアルカリイオンと銀イオンとをイオン交換させるために比較的高温での処理（一般的に300℃以上）が必要となる。このように高温処理を行うことは、加熱コストや耐熱設備コストの面でも不利である上に、高温処理を行うと、銀イオンのガラス表面への拡散長が長くなり、銀がコロイド化するなどしてガラスが黄色に着色する可能性も有り、高品質のガラスを得ることができないという欠点もあった。③の方法であれば、比較的低温（200℃以上）の加熱処理で済むが、塗布後に加熱操作が必要なため、このための熱源が必要であり、やはり加熱コスト、設備コストの面で不利であった。

【0007】本発明は上記従来の問題点を解決し、特別な設備を必要とすることなく、簡便な操作で安価にしかも短時間で効率的に抗菌ガラスを製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の抗菌ガラスの製造方法は、ガラス表面に銀イオンを拡散させて抗菌ガラスを製造する方法において、加熱されたガラスの表面に銀を含む液又は粉体を接触させることを特徴とする。

【0009】本発明に従って、加熱されたガラスの表面に銀を含む液又は粉体を直接接触させることにより瞬時にガラス表面に銀イオンを拡散・定着させることができる。

【0010】このような本発明の方法は、100℃以上でガラスの歪み点以下、好ましくは150～350℃の比較的低温で実施可能であり、例えば下記の（1）又は（2）を採用することにより、ガラスの製造ライン又は加熱加工工程で簡便に抗菌化を行うことができる。

【0011】（1） ガラスを溶融、成形及び徐冷して製品ガラスを製造するに当り、該徐冷工程のガラスの表面に銀を含む液又は粉体を接触させる。

（2） ガラスの加熱加工工程において、ガラスの表面

に銀を含む液又は粉体を接触させる。

【0012】即ち、上記(1)の方法では、ガラスの通常の工業的製造ラインにおける溶融-成形-徐冷-加工の一連の流れにおいて、徐冷工程中にそのガラスが持つ熱エネルギーを利用して、単にガラス表面に銀を含む液又は粉体をスプレーするなどして接触させることにより、簡便にかつ瞬時に抗菌ガラスを製造することができる。

【0013】また、上記(2)の方法では、ガラスの通常の工業的製造ラインにおける曲げ強化、合わせガラス製造工程等のガラスの加熱加工工程において、ガラスが持つ熱エネルギーを利用して、単にガラス表面に銀を含む液又は粉体をスプレーするなどして接触させることにより、簡便にかつ瞬時に抗菌ガラスを製造することができる。

【0014】本発明の抗菌ガラスの製造方法では、上記処理により、銀イオンの拡散深さが、ガラス表面から0.05~10ミクロン、特に0.05~2ミクロンの範囲となるように銀イオンを拡散させるのが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の抗菌ガラスの製造方法の実施の形態を詳細に説明する。

【0016】本発明において、抗菌化処理に用いる銀を含む液又は粉体としては、銀、銀・銅合金等の銀合金、クエン酸銀等の有機銀化合物、塩化銀、硫化銀、酸化銀、硫酸銀等の無機銀化合物等(以下、これらを「銀系材料」と称す。)が挙げられ、これらのうちの1種を単独で或いは2種以上を併用して用いることができる。

【0017】銀を含む液としては、具体的には、銀コロイドや、銀合金、上記有機銀化合物又は無機銀化合物等の銀系材料の水分散液、アルコール水溶液分散液、アルコール分散液、他の有機溶媒分散液等が挙げられ、このような分散液中の銀系材料の粒子径は10ミクロン以下、特に0.1ミクロン以下の微粒子であることが、ガラス表面上への拡散固定化の面で好ましい。また、これらの分散液中の銀系材料の濃度は0.01~3重量%であることが好ましい。この濃度が0.01重量%未満では抗菌化処理を行っても十分な抗菌性を得ることができず3重量%よりも高濃度であるとガラス表面に銀系材料粒子が付着し、銀イオンがガラス表面に拡散固定化されなくなる。

【0018】また、銀を含む粉体としては、上記銀系材料の粒子とセルロース等の上記銀系材料粒子と反応しない粒子等の混合粉体を用いることができ、この粉体においても、上記と同様の理由から銀系材料の粒子の粒子径は10ミクロン以下、特に0.1ミクロン以下で、その濃度は0.01~3重量%であることが好ましい。

【0019】このような銀を含む液又は粉体を熱したガラス表面に接触させる方法としては特に制限はないが、熱割れを防ぐ目的から接触面積を小さくするために、ス

プレー法、パイロゾル法等の霧化方法が好ましい。ただし、接触式のロールコート、フローコーター等の方法でも熱割れを防げれば採用することができる。

【0020】なお、銀を含む液又は粉体のガラスへの供給量は、用いる液又は粉体の銀系材料濃度等によっても異なるが、通常の場合5~300g/m²程度とされる。

【0021】本発明においては、銀を含む液又は粉体を熱したガラス表面に接触させて銀イオンをガラスの表面層に拡散固定化するが、この銀イオンの拡散距離は、ガラス表面から0.05~10ミクロン、特に0.05~2ミクロンであることが好ましい。この拡散距離が0.05ミクロンより少ないと、抗菌性の均質性、長期持続性等に問題を生じる恐れがある。逆に、この拡散距離が10ミクロンを超えると、無駄な銀イオン量が多くなって不経済であり、また、ガラス中で銀イオンがコロイド化して黄色に着色する可能性がある。ガラス表面に均一に銀イオンを固定化すると共に、効率良く抗菌性能を発現させるためには、この拡散距離は特に0.05~2ミクロンであることが好ましい。

【0022】また、銀を含む液又は粉体を接触させるときのガラスの温度については、ガラス表面に銀イオンを固定化するために一般的には100℃以上であることが必要とされ、また、後工程の切断加工に影響を及ぼさないように、ガラスの歪み点以下(板硝子の場合約500℃)であることが好ましい。切断加工や抗菌性付与の面からは、特に、このガラス温度は150~350℃であることが望ましい。この温度が350℃を超えるとガラス中への銀イオンの拡散距離が長くなり、無駄になる銀イオン量が増える。また、ガラスの製造工程で変形等の可能性が増加し、切断等に影響を及ぼす。更には、熱衝撃によるガラス冷却割れ等が生じ、工業的に不利である。逆に、150℃未満であると、部分的に即ち不均質に銀イオンがガラス表面に固定化する。或いは拡散距離が短く、抗菌性能が不均質となり、抗菌性の耐久性に問題を生じる。

【0023】本発明の方法は、例えば、下記(1)又は(2)の方法で、一連のガラス製造工程或いは加熱加工工程の熱を利用して実施することができる。

【0024】(1) ガラスを溶融、成形及び徐冷して製品ガラスを製造するに当り、該徐冷工程のガラスの表面に銀を含む液又は粉体を接触させる。

(2) ガラスの加熱加工工程において、ガラスの表面に銀を含む液又は粉体を接触させる。

【0025】本発明において、処理対象となるガラスのガラス組成に特に制限はなく、また、ガラス表面にはコーティング膜が形成されていても良い。即ち、例えば、珪酸塩ガラスではアルカリイオンとイオン交換することにより銀イオン拡散すると考えられているが、本発明ではそれ以外のガラス、例えば、TiO₂-SiO₂膜のよ

うにガラス表面にアルカリを含まないコーティング層が数百nmの膜厚で形成されているものであっても良い。

【0026】なお、本発明の方法では、銀イオンをガラス表面に拡散させることで抗菌性を付与するものであるが、本発明の方法は、このように銀イオンを導入することにより光加工性を付与した基板の製造にも有効である。

【0027】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0028】なお、以下の実施例及び比較例において、得られたサンプルの抗菌性の評価は次の方法で行った。

【0029】〔抗菌性の評価方法〕抗菌製品技術協議会提唱の抗菌力試験法Ⅰ（1998年度版）のフィルム密着法をガラス向けに変更して実施（フィルム無し、菌滴下量0.1mLに変更）。無加工サンプルはそれぞれの液をスプレーしないものを blanks 比較用のサンプルとした。試験菌は黄色ブドウ球菌及び大腸菌を使用し、栄養分は1/500NB増殖条件、試験は35℃で行い、24時間後、blanks 比較サンプルとの生菌数（Cfu/検体）の減菌率99%以下で評価し、それぞれのサンプル3検体がいずれも減菌率99%以下の場合のみ抗菌性有りとした。

【0030】実施例1, 2

板ガラスの実製造ライン（フロート法）において、ソーダライムガラスの温度が250℃の位置にスプレーノズルをセットし、銀コロイドの水分散液（濃度0.1重量%、平均粒径0.08ミクロン）を、ガラスが割れない条件で、50g/m²（実施例1）又は80g/m²（実施例2）のスプレー量で板ガラス表面にスプレーしてサンプルを得た。

【0031】このときの連続ガラスの移動速度は約5m/分であり、瞬時に抗菌ガラスが得られた。

【0032】各サンプルのガラス表面に付着している黄色銀粒子をふき取った結果、通常のガラスと同様に透明であり、スプレーによる着色も認められなかった。

【0033】各サンプルについて、抗菌性の評価を行って結果を表1に示した。

【0034】また、同様のサンプルを、常温で24時間水に漬けた後と、抗菌ガラス表面にキセノン光（50W/m²）を16時間照射した後についても、それぞれ同様に抗菌性の評価を行って結果を表1に示した。

【0035】なお、実施例1, 2の各サンプルについて、銀イオンのガラス表面からの拡散深さをX線マイクロアナライザーで分析した結果、約0.5～約1ミクロンであった。

【0036】実施例3, 4

実施例1, 2において、銀コロイドの水分散液のスプレーを、ソーダライムガラスの温度が150℃の位置にスプレーノズルをセットして行ったこと以外は同様にして抗菌ガラスを製造した。本実施例においても、瞬時に抗菌ガラスを得ることができた。また、ガラス表面に付着する黄色銀粒子をふき取った結果、通常のガラスと同様に透明であり、スプレーによる着色も認められなかった。

【0037】各サンプルについて抗菌性の評価を行って結果を表1に示した。

【0038】比較例1

実施例2において、銀コロイドの水分散液のスプレーを、ソーダライムガラスの温度が90℃の位置にスプレーノズルをセットして行ったこと以外は同様にしてスプレーを行い、付着したガラス表面の粒子を取り除いてサンプルとし、抗菌性の評価を行って、結果を表1に示した。

【0039】実施例5

ガラス表面に公知なディッピング法でシリカーチタニア膜を塗布し、500℃で加熱することにより膜厚20nmのコーティング膜付ガラスを得た。このガラスを石鹼水で良く洗浄し、コーティング面を上にして炉の中に入れ、ガラスが300℃になったところで取り出し、実施例1で用いたものと同様の銀コロイドの分散液を80g/m²コーティング膜上に吹き付けた。その後表面の銀粒子をふき取ってサンプルとし、抗菌性の評価を行って、結果を表1に示した。

【0040】

【表1】

例	処 理 条 件			抗菌性の有無	
	方 法	温度 (°C)	スプレー量 (g/m ²)	大腸菌	黄色ブドウ球菌
実施例1	実ガラス製造ラインにてスプレー	250	50	有	有
実施例2		250	80	有	有
実施例3		150	50	有	有
実施例4		150	80	有	有
比較例1		90	80	有	無※
実施例5	シリカーチタニア膜上にスプレー	300	80	有	有

※減菌は認められたが、抗菌性は示さなかった。

【0041】表1より、本発明によれば、簡便な処理操作で抗菌性に優れた抗菌ガラスを製造することができる

ことがわかる。

【0042】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の抗菌ガラスの製造方法によれば、

① 熱したガラスに銀を含む液又は粉体を接触させるのみで、比較的低温で、簡便な操作で瞬時にガラスを抗菌化できる。

② ガラスの製造ラインに組み込んで抗菌化を行うことも可能で、特別な設備や操作が不要である。

③ ガラスの表面近傍のサブミクロン～ミクロンオーダーの深さに銀イオンを拡散させるのみで、無駄になる銀イオン量が少ない。

といった効果が奏され、抗菌ガラスを安価に、容易かつ効率的に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 荒井 靖志

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 東 洋三

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G059 AA01 AC30 HB05 HB17